

Авт.  
3-98

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЗЮБИНА ТАТЬЯНА СЕРГЕЕВНА

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУП-  
ПИРОВОК, СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОКСИДОВ И СУБОКСИДОВ  
ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

(Специальность 02.00.04 - физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Москва 1981

Работа выполнена в Институте новых химических проблем  
АН СССР

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профес-  
сор О.П.Чаркин

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук  
В.И.Нефёдов  
доктор химических наук,  
профессор Н.Г.Рамбиди

Ведущая организация:  
Московский государственный  
университет им. М.В.Ломоносова.

Защита диссертации состоится "17" февраля 1982 г.  
в <sup>10<sup>00</sup></sup> часов на заседании Специализированного Совета по  
присуждению учёной степени кандидата наук К 002.37.01  
в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова  
АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "14" февраля 1982 г.

Учёный секретарь Специализированного  
Совета, канд.хим.наук

*Александр*

© ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
АКАДЕМИЯ НАУК СССР, 1981

### Актуальность темы. Исследование структуры и стабильности

изомеров, высоты потенциальных барьеров и механизма внутримолекулярных перегруппировок между ними представляет большой интерес как для структурной химии, так и для теории реакционной способности неорганических молекул.

Настоящая диссертация посвящена исследованию внутримолекулярных перегруппировок  $X(AB) - (AB)X$ , в ходе которой подвижный атом или функциональная группа  $X$  мигрирует от атома  $A$  к атому  $B$  остова  $(AB)$ , а связь  $A-B$  меняет свою кратность.

Выбранные объекты - гидроксиды и субоксиды легких элементов  $Li, Be, B, Na, Mg$  и  $Al$  - интересны как в теоретическом так и в прикладном отношении, поскольку они являются интермедиатами и продуктами окисления гидридов легких элементов, которые используются в качестве селективных восстановителей, катализаторов и т.д. Знание структуры и относительной стабильности различных изомеров этих молекул необходимы для расчета статистических сумм и термодинамических функций, описывающих их поведение в высокотемпературных процессах. Экспериментальное определение их структуры сталкивается со значительными техническими трудностями, поэтому изучение этих молекул с помощью прецизионных квантовохимических расчетов является актуальной проблемой структурной химии.

Цель работы. 1) Определить геометрические параметры, относительную стабильность и другие свойства различных изомеров молекул гидроксидов и субоксидов легких элементов и их положительных и отрицательных ионов, а так же оценить высоты активационных барьеров, разделяющих эти изомеры; 2) исследовать механизм внутримолекулярной перегруппировки  $X(AB)-(AB)X$ ; 3) сформулировать общий модельный подход, описывающий тенденции изменения указанных параметров в зависимости от природы атомов  $X, A$  и  $B$ .

Методика исследования. В настоящее время для корректного решения поставленных задач оптимальным является неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана (ХФР), позволяющий вычислять равновесные расстояния и валентные углы основных и возбужденных изомеров



с точностью 0,03–0,05 Å<sup>0</sup> и 3–5<sup>0</sup>, а энергии изомеризации и высоты барьеров – с точностью 5–10 и 10–15 ккал/моль соответственно. С его помощью можно проследить относительные изменения силовых постоянных, дипольных моментов, потенциалов ионизации, сродства к электрону и других свойств в различных изомерах, выполнить картину перераспределения электронной плотности в ходе внутримолекулярных перегруппировок и сформулировать модель, описывающую тенденции изменений относительной стабильности изомеров и потенциальных барьеров между ними в зависимости от природы атомов А, В и Х.

Систематические расчеты методом ХФР потенциальных поверхностей всех рассмотренных молекул выполнены в рамках одного и того же приближения с двухэкспонентным базисом Роса и Зигбана (ДЭРЗ). Окрестности экстремальных точек уточнялись с более полным базисом Хузинга–Данинга (ДЭХД) с учетом и без учета поляризуемых функций.

Расчеты выполнены с использованием программ IBMOL-5 и MOLESCULE. Картина перераспределения электронной плотности в процессе реакции внутримолекулярной изомеризации АВХ–ХАВ анализировалась в терминах заселенностей атомных орбиталей (АО) по Малликену, локализованных по Бойсу молекулярных орбиталей (ЛМО), а также иллюстрировалась графическими картами распределения электронной плотности.

Научная новизна. Систематические Хартри–Фоковские расчеты потенциальных поверхностей внутримолекулярных перегруппировок в гидроксидах LiOH–HLiO, BeOH–HBeO, BOH–HBO, NaOH–HNaO, MgOH–HMgO, AlOH–HALO и их положительно и отрицательно заряженных ионов в субоксидах BVO–BOV, AlVO–AlOV, FAlO–AlOF, LiAlO–AlOLi, ClAlO–AlOCl, ONOAl–OAlON и CH<sub>3</sub>AlO–AlOCH<sub>3</sub> проведены впервые.

Впервые определены геометрические параметры, силовые постоянные, дипольные моменты и потенциалы ионизации для основного и возбужденного изомеров, их относительные термодинамические стабильности и величины разделяющих их потенциальных барьеров.

Впервые показано, что однотипные соединения элементов – аналогов по подгруппе могут иметь разные основные изомеры (например HBO и AlOH, HBeO<sup>-</sup> и MgOH<sup>-</sup>, HCO<sup>+</sup> и SiOH<sup>+</sup> и т.д.) Подчеркивается, что использование правила периодичности для



описания структуры соединений легких элементов с  $\pi$  - связями требует осторожности.

Очерчен круг соединений, у которых основной и возбужденный изомеры близки по энергии и могут оба наблюдаться экспериментально.

Найдено, что для всех изученных гидроксидов типичны чрезвычайно пологий характер потенциальной поверхности в окрестности изомера АОН и деформационная нежесткость к изменению валентного угла  $\phi_{\text{АОН}}$ .

Впервые сформулирована качественная модель, описывающая изменение энергии изомеризации в зависимости от природы атомов А, В и Х.

Научная и практическая ценность. Полученные значения геометрических параметров и энергии изомеризации изученных молекул были использованы для расчетов термодинамических функций в Институте высоких температур АН СССР при подготовке фундаментального справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", М., изд-во "Наука", 1981; эти данные вошли в стандартные таблицы справочных данных "Геометрическая конфигурация ядер и межъядерные расстояния молекул и ионов в газовой фазе", М., 1981 и были использованы в монографии О.П.Чаркина "Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов", М., изд-во "Наука", 1980.

Написанные в процессе работы над диссертацией "Сервисная программа к IBMOL-5" и "Программа графического построения суммарных и разностных карт распределения электронной плотности молекул с помощью волновых функций, рассчитанных методом МО ЛКАО" вошли в Государственный фонд алгоритмов и программ и используются в ОИХФ АН СССР (Черноголовка), в Институте неорганической химии СО АН СССР (Новосибирск), в Казахском госуниверситете (Алма-Ата), в Ивановском химико-технологическом институте (Иваново), в Институте химии силикатов (Ленинград).

Апробация работы. Результаты работы доложены на Всесоюзном семинаре по изучению строения и определению молекулярных постоянных простых и комплексных соединений в газовой фазе (Москва, 1976 г.), на III Всесоюзном симпозиуме-совещании по квантовой химии неорганических соединений (Киев, 1977 г.), на

конференции по теории атомов и молекул (Вильякс, 1979 г.), на IV Всесоюзном семинаре по расчетной квантовой химии (Черноголовка, 1980 г.). Материалы диссертации отражены в 10 печатных работах.

Объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 4-х глав, Выводов и Приложения. Объем основного текста 130 страниц, работа иллюстрирована 19 рисунками, включает 40 таблиц и список литературы (156 наименований).

#### Содержание работы.

В I-й главе дан обзор квантовохимических расчетов потенциальных поверхностей реакций внутримолекулярной изомеризации. На основе сравнительного анализа расчетов в разных базисах в качестве оптимального рекомендован двухэкспонентный базис Роса и Зигбана (ДЭРЗ) с дальнейшим уточнением энергетических характеристик молекул с двухэкспонентным базисом Хузинати-Данинга-Вейера с поляризацией (ДЭХД+П).

Во II-й главе изложены результаты расчетов ХФР потенциальных поверхностей (ПП) и минимальных энергетических путей (МЭП) перегруппировок  $\text{BeOH}^{\pm}, \text{}^{\circ}\text{-HBeO}^{\pm, \circ}, \text{VOH}^{\pm, \circ}, \text{}^{\circ}\text{-HVO}^{\pm, \circ}, \text{AlOH}^{\pm}, \text{}^{\circ}\text{-HALO}^{\pm, \circ}$ , а также исследованы окрестности наиболее интересных областей, отвечающих минимумам ПП в гидроксидах  $\text{LiOH}^{\pm}, \text{}^{\circ}\text{-HLiO}^{\pm, \circ}, \text{NaOH}^{\pm}, \text{}^{\circ}\text{-HNaO}^{\pm, \circ}, \text{MgOH}^{\pm}, \text{}^{\circ}\text{-HMgO}^{\pm, \circ}, \text{AlOH}^{\pm}, \text{}^{\circ}\text{-HALO}^{\pm, \circ}$  (табл. 1 и 2). Вычислены также дипольные моменты, потенциалы ионизации и сродство к электрону изученных молекул (табл. 3).

Найдено, что почти для всех рассмотренных соединений характерно существование двух стабильных к распаду на фрагменты изомеров, один из которых лежит на энергетической шкале значительно выше другого (рис. 1). Почти везде переходу от высоколежащего изомера к основному препятствует высокий потенциальный барьер, вершина которого лежит в очень узком интервале валентного угла  $\angle \text{AOX} \sim 55^{\circ}\text{-}65^{\circ}$ .

Показано, что все исследованные молекулы линейны или квазилинейны, при этом гидроксидная форма является нежесткой к деформационным колебаниям с большими амплитудами и низкими частотами. Как правило, оба изомера сильно отличаются друг от друга как дипольными моментами, так и силовыми постоянными и длинами связей.



Таблица I.

Теплоты изомеризации, межатомные расстояния, силовые постоянные и высоты барьеров внутри-молекулярных перегрушировок  $\text{AOH}^-$ ,  $\text{O}^-$ - $\text{NAO}^-$ ,  $\text{O}^-$  гидроксидов легких элементов II-го периода\*.

перегруш- шировка	основной изомер	$E_{\text{изом}}$	$h$	$\Delta E_{\text{AOH}}$	$R_{\text{AO}}$ (НАО)	$R_{\text{AH}}$ (НАО)	$K_{\text{AO}}$ (НАО)	$K_{\text{AH}}$ (НАО)	$R_{\text{AO}}$ (АОН)	$R_{\text{HO}}$ (АОН)	$K_{\text{AO}}$ (АОН)	$K_{\text{HO}}$ (АОН)
$\text{LiOH}^-$ - $\text{HLiO}^-$	$\text{LiOH}^-$	41,4	-	0,8	1,74	1,76	1,7	0,5	1,60	0,95	2,8	-
$\text{LiOH}^-$ - $\text{HLiO}$	$\text{LiOH}$	87,8	-	1,8	2,13	1,63	0,3	1,2	1,54	0,95	3,7	-
$\text{LiOH}^+$ - $\text{HLiO}^+$	$\text{LiOH}^+$	80,3	-	0,4	2,08	2,53	0,5	0,0	1,84	0,95	1,2	-
$\text{BeOH}^-$ - $\text{HBeO}^-$	$\text{HBeO}^-$	-16,2	$\approx 44$	-1,8	1,36	1,40	8,1	2,0	1,46	0,96	5,0	9,1
$\text{BeOH}^-$ - $\text{HBeO}$	$\text{BeOH}$	21,7	$\approx 49$	-0,5	1,47	1,34	4,7	2,8	1,40	0,96	6,8	8,7
$\text{BeOH}^+$ - $\text{HBeO}^+$	$\text{BeOH}^+$	87,4	$\approx 25$	1,5	1,83	1,33	0,9	3,0	1,35	0,98	9,4	8,1
$\text{HVO}^-$ - $\text{VOH}$	$\text{HVO}$	-39,9	$\approx 50$	-0,6	1,21	1,17	17,0	4,9	1,30	0,96	8,3	8,0
$\text{HVO}^+$ - $\text{VOH}^+$	$\text{VOH}^+$	$\approx 16$	$\approx 50$	-	1,33	1,17	13,8	-	1,30	0,96	-	-

\* Теплоты изомеризации ( $E_{\text{изом}}$ ) и высоты барьеров ( $h$ ) рассчитаны с базисом ДЭХ1+1 при равновесных геометрических параметрах, оптимизированных с базисом ДЭР3. Энергии  $E_{\text{изом}}$ , барьеры  $h$  и разности  $\Delta E_{\text{AOH}} = E_{\text{полн}}(150^\circ)\text{AOH}^- - E_{\text{полн}}(180^\circ)\text{AOH}^-$  выражены в ккал/моль, расстояния - в  $\text{A}^\circ$ , силовые постоянные - в  $\text{мдин}/\text{A}^\circ$ .



Таблица 2.

Теплоты изомеризации, межгруппные расстояния и силовые постоянные внутримолекулярных перегрушировок  $\text{AOH}^{\pm} \cdot \text{O} \cdot \text{HAO}^{\pm}$ ,  $\text{O} \cdot \text{HAO}^{\pm}$  гидроксидов легких элементов III-го периода<sup>ж</sup>.

перегруш- пировка	основ- ной изомер	$E_{\text{изом}}$	$\Delta E_{\text{AOH}}$	$R_{\text{AO}}$ (HAO)	$R_{\text{AH}}$ (HAO)	$K_{\text{AO}}$ (HAO)	$K_{\text{AH}}$ (HAO)	$R_{\text{AO}}$ (AOH)	$R_{\text{OH}}$ (AOH)	$K_{\text{AO}}$ (AOH)	$K_{\text{OH}}$ (AOH)
$\text{NaOH}^- - \text{HNaO}^-$	$\text{NaOH}^-$	47	0,8	2,09	2,08	1,2	0,6	1,96	0,95	1,7	-
$\text{NaOH}^- - \text{HNaO}$	$\text{NaOH}$	80	1,2	2,53	1,93	0,2	0,8	1,88	0,95	2,2	-
$\text{NaOH}^+ - \text{HNaO}^+$	$\text{NaOH}^+$	78	0,5	2,46	2,92	0,3	0,0	2,20	0,95	0,7	-
$\text{MgOH}^- - \text{HMgO}^-$	$\text{MgOH}^-$	59	-0,2	1,74	1,79	4,9	1,1	1,79	0,95	3,0	-
$\text{MgOH}^- - \text{HMgO}$	$\text{MgOH}$	41	0,8	1,86	1,71	3,1	1,7	1,74	0,95	4,1	-
$\text{MgOH}^+ - \text{HMgO}^+$	$\text{MgOH}^+$	71	1,2	2,27	1,67	0,6	1,7	1,69	0,95	5,5	-
$\text{AlOH}^- - \text{HALO}^-$	$\text{AlOH}^-$	54	-0,3	1,59	1,55	11,3	2,6	1,66	0,96	7,0	9,5
$\text{AlOH}^+ - \text{HALO}^+$	$\text{AlOH}^+$	53(I)	-	1,74	1,46	5,9	-	1,61	0,95	-	-

ж) См. примечание к табл. I.

Таблица 3.

Потенциалы ионизации с верхней занятой МО  
(по теореме Купманса) и дипольные моменты рассчитанных  
молекул  $\mu$ ).

молекула	$\mu$	ПИ	молекула	$\mu$	ПИ
LiOH	-4,2	10,2	HLiO	6,3	
LiOH <sup>-</sup>	10,0		HLiO <sup>-</sup>	-0,3	
BeOH <sup>+</sup>	-7,2	20,5	HBeO <sup>+</sup>	4,3	
BeOH	1,2		HBeO	-1,0	
BeOH <sup>-</sup>	10,3	-0,3	HBeO <sup>-</sup>	-4,2	3,7
BOH	4,0	9,6	HBO	-3,3	14,0
NaOH	-6,3	8,9	HNaO	7,2	
NaOH <sup>-</sup>	9,0		HNaO <sup>-</sup>	-0,8	
MgOH <sup>+</sup>	-11,8	17,3	HMgO <sup>+</sup>	5,1	
MgOH	-0,8		HMgO	-1,5	
MgOH <sup>-</sup>	10,0	0,2	HMgO <sup>-</sup>	-5,9	2,3
AlOH	1,5	8,4	HAlO	-5,5	10,8
BVO	-2,0	10,2	BOB	0,0	10,3
AlBO	-4,4	8,6	AlOB	-3,4	8,9
LiAlO	-13,6	8,3	AlOLi	6,8	7,2
FAlO	-3,5	11,2	AlOF	-2,8	9,5
ClAlO	-3,4	11,2	AlOCl	-1,1	9,0

$\mu$ ) Потенциалы ионизации (ПИ) даны в э.в., дипольные моменты ( $\mu$ ) - в дебаях; начало координат для всех систем выбралось на центральном атоме, положительный знак диполя соответствует его отрицательному концу на первом атоме, который в химической формуле стоит слева от центрального атома.

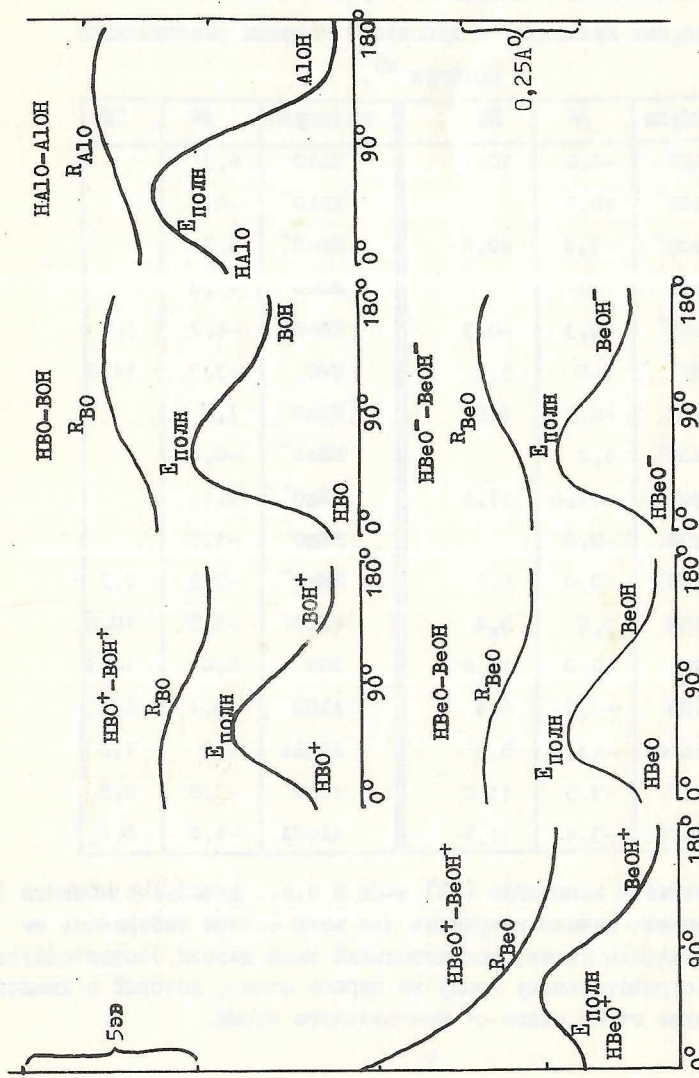


Рис. 1. Профили потенциальных поверхностей и кривые изменения расстояния  $R_{AO}$  вдоль минимальных энергетических путей молекулярных реакций  $BeOH^+ - HBeO^+$ ,  $BeOH - HBeO$ ,  $BeOH^- - HBeO^-$ ,  $BeOH^+ - HBeO^+$ ,  $BeOH - HBeO$ ,  $AlOH - AlOH$ .



Показано, что в изоэлектронных рядах типа  $\text{LiOH}-\text{BeOH}^+, \text{HBeO}^-$  и т.д. (см. рис. 2), в переменнорядных рядах типа  $\text{BeOH}^- - \text{BeOH} - \text{BeOH}^+$ ,  $\text{AlOH} - \text{AlOH}^+$  и т.д. (см. рис. 3) и в изоварядных рядах типа  $\text{LiOH}-\text{BeOH}-\text{HBO}$ ,  $\text{NaOH}-\text{MgOH}-\text{AlOH}$  и т.д. для систем с числом валентных электронов ( $N_{\text{вал}}$ ) равным 8 характерны высокие значения теплот изомеризации ( $E_{\text{изом}}$ ). При переходе от  $N_{\text{вал}} = 8$  к  $N_{\text{вал}} = 9$  как для элементов II, так и для элементов III-го периодов наблюдается резкое уменьшение теплот изомеризации. В случае  $N_{\text{вал}} = 10$  для соединений элементов II-го периода продолжается понижение  $E_{\text{изом}}$  вплоть до изменения структуры основного изомера ( $\text{BeOH}^-$  и  $\text{HBO}$ ), а для элементов III-го периода тенденции противоположны и ведут к повышению  $E_{\text{изом}}$  у  $\text{MgOH}^-$  и  $\text{AlOH}^+$  по сравнению с  $\text{MgOH}$  и  $\text{AlOH}^+$ .

Причина этого заключается в том, что в случае А - элементов III - У групп второго периода прочные  $2p\pi_A - 2p\pi_O$  - связи  $A = O$  стабилизируют изомеры  $H - A = O$  ( $\text{HBO}, \text{HCO}, \text{HNO}$  и т.д.), в то время как в случае элементов I, II и VII групп, где возможности для образования прочных  $2p\pi_A - 2p\pi_O$  - связей отсутствуют, основным становится изомер  $A - O - H$  ( $\text{LiOH}, \text{BeOH}, \text{FOH}$  и др.). Изменение структуры основного изомера может происходить как при ионизации, так и при акцептировании электрона, если этот электрон удаляется или акцептируется на  $\pi - MO$ , ответственную за прочную  $2p\pi_A - 2p\pi_O$  - связь (например, основные изомеры  $\text{HBO}$  и  $\text{VOH}^+$ ,  $\text{BeOH}$  и  $\text{HBeO}^-$  и т.д.).

Для соединений элементов III-го периода связи  $3p\pi_A - 2p\pi_O$  значительно менее прочны, и выигрыша от их образования в изомере  $\text{HAO}$  оказывается недостаточно для покрытия энергетических затрат на промотирование. В результате этого практически для всех А - элементов III-го периода основным оказывается гидроксидный изомер  $\text{AOH}$  ( $\text{NaOH}, \text{MgOH}, \text{AlOH}, \text{NaOH}^-, \text{MgOH}^+, \text{MgOH}^-$  и т.д.).

Таким образом, изоэлектронные соединения элементов аналогов по подгруппе могут иметь разную структуру, причем для соединений элементов II-го периода, как правило, характерны структуры с более высокими, а для элементов III-го периода - с более низкими кратностями связей  $A - O$ .

В III-й главе приведены результаты ХФР-расчетов потенциальных поверхностей в системах  $\text{BVO}-\text{BOV}$ ,  $\text{AlVO}-\text{VOAl}-\text{VAO}$ ,  $\text{FAlO}-\text{AlOF}$ ,  $\text{ClAlO}-\text{AlOCl}$ ,  $\text{ONAlO}-\text{AlOON}$ ,  $\text{AlOCH}_3-\text{CH}_3\text{AlO}$ ,  $\text{LiAlO}-\text{AlOLi}$  (см. табл. 3-4).

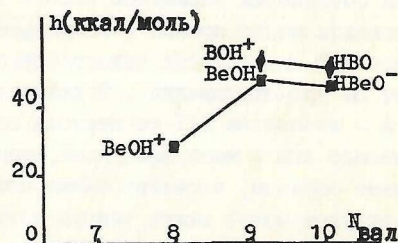
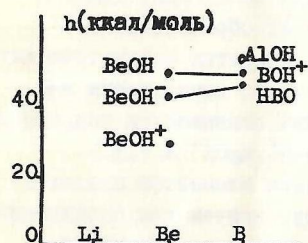
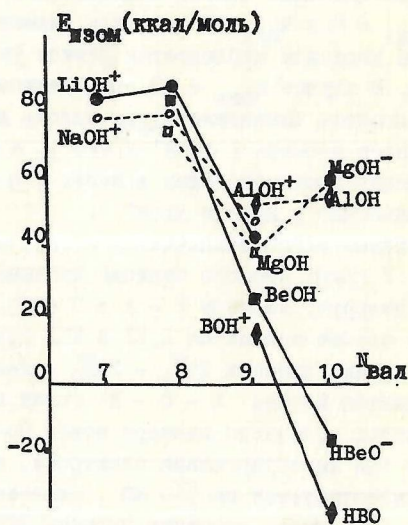
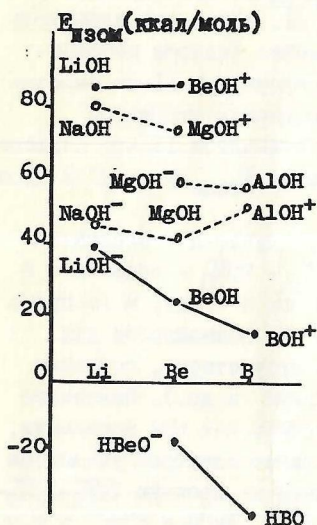


Рис. 2. Энергия изомеризации и высота барьера в изоэлектронных рядах LiOH-BeOH<sup>+</sup>, LiOH<sup>+</sup>-BeOH<sup>-</sup>-BOH<sup>+</sup>, HBeO<sup>-</sup>-HVO, NaOH-MgOH<sup>+</sup>, NaOH<sup>-</sup>-MgOH<sup>-</sup>-AlOH<sup>+</sup>, MgOH<sup>-</sup>-AlOH<sup>+</sup> и в изоэлектронно-изозарядных рядах LiOH-NaOH, BeOH<sup>+</sup>-MgOH<sup>+</sup>, HVO-AlOH, LiOH<sup>+</sup>-NaOH<sup>+</sup>, BeOH<sup>+</sup>-MgOH<sup>+</sup>, BOH<sup>+</sup>-AlOH<sup>+</sup>, LiOH<sup>-</sup>-NaOH<sup>-</sup>, HBeO<sup>-</sup>-MgOH<sup>-</sup>.

Рис. 3. Энергия изомеризации и высота барьера в переменнo зарядных рядах LiOH<sup>-</sup>-LiOH<sup>+</sup> (●), NaOH<sup>-</sup>-NaOH<sup>+</sup>-NaOH<sup>+</sup> (○), HBeO<sup>-</sup>-BeOH<sup>-</sup>-BeOH<sup>+</sup> (■), MgOH<sup>-</sup>-MgOH<sup>-</sup>-MgOH<sup>+</sup> (■), HVO-BOH<sup>+</sup> (◇), AlOH<sup>-</sup>-AlOH<sup>+</sup> (◇).

Таблица 4.

Теплоты изомеризации, межмономерные расстояния, силовые постоянные и высоты барьеров внутри-молекулярных перегруппировок АОХ-ХАО, где А = В и А1, а Х = Н, Л1, В, Р и С1.\*)

Пере- группировка	Основной изомер	Теплота реакции	Высота барьера	$\Delta E_{\text{АОХ}}$	ХАО			АОХ				
					R <sub>АО</sub>	k <sub>АО</sub>	k <sub>АХ</sub>	R <sub>АО</sub>	R <sub>ОХ</sub>	k <sub>АО</sub>	k <sub>ОХ</sub>	
Остов [В0]												
ВОВ-ВВО	ВОВ	23	39	2,6	1,21	14,7	1,9	1,36	1,36	6,5	6,5	6,5
АЛОВ-АЛВО	АЛОВ	20	19	2,6	1,22	15,1	0,8	1,31	1,74	6,9	3,3	3,3
НВО-ВОН	НВО	-38	50	-0,6	1,21	17,0	4,9	1,30	0,96	8,3	8,0	8,0
Остов [А10]												
АЛОН-НАЛО	АЛОН	67	51	1,5	1,59	11,3	2,6	1,66	0,96	7,0	9,5	9,5
АЛОЛ1-Л1АЛО	АЛОЛ1	69	15	2,7	1,61	7,4	0,5	1,68	1,61	6,1	3,2	3,2
АЛОВ-ВАЛО	АЛОВ	150	-	2,6	1,59	2,01	-	1,74	1,31	3,3	6,9	6,9
РАЛО-АЛОР	РАЛО	75		-2,1	1,62	1,65	6,5	5,9	1,72	1,43	3,9	7,0
С1АЛО-АЛОС1	С1АЛО	25	40	0,5	1,62	2,15	6,9	2,8	1,70	1,73	3,9	5,3

\* См. примечание к табл. 1.



Расчеты ставили целью вопрос о влиянии природы различных мигрирующих атомов (фрагментов) X на относительную стабильность изомеров и величины потенциальных барьеров. С их помощью найдены следующие закономерности:

1. При переходе от гидроксида HBO к субоксиду BOB энергия изомеризации резко возрастает. Кроме того меняется структура основного изомера. В то же время в ряду субоксидов BOB и ALOB величина энергии изомеризации почти не меняется. Изомер XAO дестабилизируется в рядах HBO-BOB и ALOB-ALOB.

2. Потенциальные барьеры изомеризации снижаются при переходе от гидроксидов к субоксидам.

3. При изменении мигрирующего атома X вдоль периода энергия изомеризации XALO-ALOX возрастает от X = Li к B и уменьшается от B к концу периода вплоть до инверсии изомеров в случае FALO.

При изменении X вдоль подгруппы (X=B и Al, F и Cl) относительная стабильность изомера XALO убывает.

В VI-й главе рассмотрены тенденции в изменении электронной структуры молекул и на этой основе проанализированы закономерности поведения равновесных расстояний, валентных углов, дипольных моментов и теплот изомеризации в рядах XAB и ABX, где как мигрирующий атом X, так и оба атома остова A и B могут меняться вдоль периода (см. рис. 3-4).

Равновесные расстояния  $r_{AB}$  в рядах  $NAB^{+,0}$  и  $ABN^{+,0}$  ( $N_{вал} = 8, 9, 10$ ) уменьшаются по мере того, как в изомере  $NAB^{+,0}$  заполняется связывающая  $\pi$ -МО, а в изомере  $ABN^{+,0}$  заполняется  $5\sigma$ -МО ( $7\sigma$ -МО для соединений III-го периода), которая, являясь неподеленной парой атома A, слегка стабилизирует связь A-B.

Как правило, системы с 8-10 валентными электронами линейны

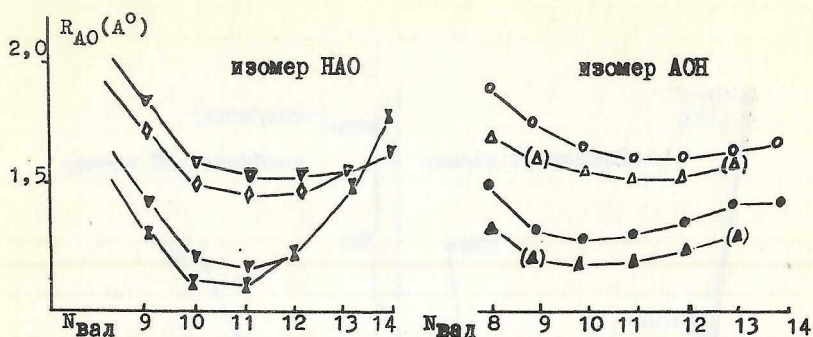


Рис. 3. Изменение межатомного расстояния  $R_{AO}$  в рядах  $\text{HOH}-\text{HOH}^+-\text{HOAl}-\text{HOSi}-\text{HOP}-\text{HOS}-\text{HOC1}(\circ)$ ,  $\text{HOMg}^+-\text{HOAl}^+-\text{HOSi}^+-\text{HOP}^+-\text{HOS}^+-\text{HOC1}^+(\Delta)$ ,  $\text{HOLi}-\text{HOBe}-\text{HOV}-\text{HOC}-\text{HON}-\text{HOO}-\text{HOF}(\bullet)$ ,  $\text{HOV}^+-\text{HOV}^+-\text{HOC}^+-\text{HON}^+-\text{HOO}^+-\text{HOF}^+(\blacktriangle)$ ,  $\text{HMgO}-\text{HALO}-\text{HSiO}-\text{HPO}-\text{HSO}-\text{HC1O}(\nabla)$ ,  $\text{HALO}^+-\text{HSiO}^+-\text{HPO}^+-\text{HSO}^+(\diamond)$ ,  $\text{HBeO}-\text{HVO}-\text{HCO}-\text{HNO}-\text{HOO}-\text{HFO}(\psi)$ ,  $\text{HVO}^+-\text{HCO}^+-\text{HNO}^+-\text{HOO}^+(\chi)$ .

(HAO) или квазилинейны (AOH), причем для AOH характерны низкие деформационные частоты колебаний.

Заполнение связывающей  $\pi$ -МО стабилизирует изомер  $\text{HAB}^{+,0}$ , сильнее, чем заполнение  $5\sigma$ -МО стабилизирует изомер  $\text{ABH}^{+,0}$ . Поэтому в рядах типа  $\text{LiOH}-\text{BeOH}-\text{VOH}$  относительная стабильность структуры HAO возрастает, и у HBO этот изомер становится основным. В случае атома A из III-го периода двойные связи оказываются существенно более слабыми, что приводит к относительной дестабилизации структуры HAO.

В системах с  $N_{\text{вал}} = 10-14$  в изомерах HAB и ABH последовательно заполняются  $7a'$ - ( $10a'$ -) и  $2a''$ - ( $3a''$ -) - МО соответственно. Обе МО имеют разрыхляющий характер, так что  $R_{AB}$  в этом ряду увеличивается, а валентные углы уменьшаются в соответствии с правилами Уолша-Малликаена. При изменении атома A вдоль периода в изомере HAO наряду с заполнением  $7a'$ - и  $2a''$ - МО уменьшается участие в связи его  $2s_A - AO$ , что приводит к относительной дестабилизации этого изомера в ряду  $N_{\text{вал}} = 10-14$ . Иначе обстоит дело у элементов III-го периода: перекрытие  $3s - AO$  атома A с  $2p - AO$  атома B (B - элемент II-го периода) увеличивается с

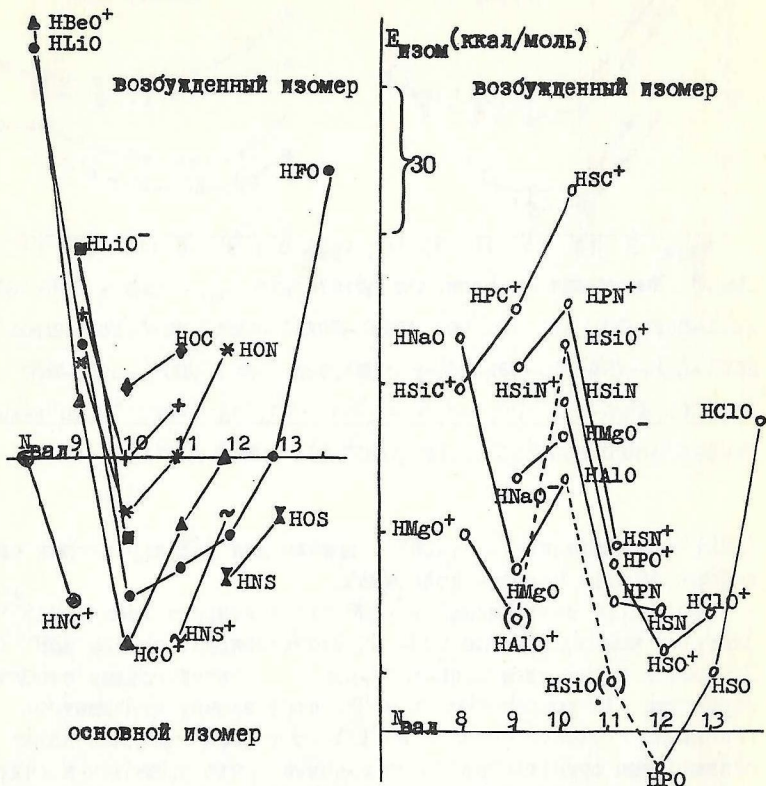


Рис. 4. Изменения энергий изомеризации ( $E_{\text{изом}}$ ) в однопараметрических рядах типа  $\text{HBeO}^+ - \text{HBO}^+ - \text{HCO}^+ - \text{HNO}^+ - \text{HOO}^+$  (▲),  $\text{HLiO}^- - \text{HBeO} - \text{HBO} - \text{HCO} - \text{HNO} - \text{HOO} - \text{HFO}$  (●),  $\text{HLiO}^- - \text{HBeO}^-$  (■),  $\text{HNC} - \text{HOC}$  (◆),  $\text{HCN}^+ - \text{HNN}^+ - \text{HON}^+$  (+),  $\text{HBN} - \text{HCN} - \text{HNN} - \text{HON}$  (\*),  $\text{HNS} - \text{HOS}$  (X),  $\text{HNS}^+ - \text{HOS}^+$  (X),  $\text{HNaO} - \text{HMgO} - \text{HALO} - \text{HSiO} - \text{HPO} - \text{HSC} - \text{HClO}$ ,  $\text{HSiN} - \text{HPN} - \text{HSN}$  и др.



увеличением  $N_{\text{вал}}$ , что приводит к относительной стабилизации изомера  $\text{HAO}$  в ряду, например,  $\text{HALO}, \text{HSiO}, \text{HPO}$ , в котором изомер  $\text{HPO}$  (в отличие от  $\text{AlOH}$  и  $\text{SiOH}$ ) является основным. При увеличении  $N_{\text{вал}}$  от 12 до 14 энергетическая щель между  $3s$  - АО атома  $A$  и  $2p$  - АО атома  $O$  (наиболее узкая для  $A = P$ ) вновь увеличивается при переходе к  $A = S$  и  $Cl$ . При этом ослабляется связь  $A-O$  в изомере  $\text{HAO}$ , и для систем  $\text{SOH}$  и  $\text{ClOH}$  гидроксидное строение основного изомера вновь становится более предпочтительным (см. рис. 4).

Силовые постоянные  $K_{\text{AB}}$  и  $K_{\text{AH}}$  ( $K_{\text{BH}}$ ) меняются вдоль периода антибатно изменениям соответствующих равновесных расстояний, в соответствии с изменениями прочностей связей.

Отмечено, что вся совокупность рассчитанных и экспериментальных данных наличия или отсутствия высоких потенциальных барьеров на пути внутримолекулярных перегруппировок не может быть удовлетворительно объяснена в рамках моделей Вудворда-Гофмана и Пирсона, но качественно правильно описывается с помощью модели Уолша-Малликена, учитывающей количество и структуру заполненных  $\text{MO}$ .

В рамках аддитивного подхода предложена качественная модель для описания относительной стабильности альтернативных изомеров  $\text{XAV}$  и  $\text{AVX}$  в зависимости от природы подвижной группы  $X$  и электронной структуры остова  $\text{AB.C}$  ее помощью предсказаны, например, энергетическая близость изомеров  $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2, \text{H}_3\text{C}=\text{SiH}$  и  $\text{SiOH}, \text{HSiO}$ , понижение теплоты изомеризации в рядах  $\text{BOB}-\text{BBO}, \text{ALBO}-\text{BOAL}$  и  $\text{PCN}-\text{CNP}, \text{NCN}-\text{CNN}$  а также основные изомеры  $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}, \text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}$  и др., которые впоследствии были подтверждены ХФР-расчетами.

В приложении даны краткие описания написанной нами (совместно с В.Г.Закжевским и О.П.Чаркиным) программы "Сервис к IBMOL-5", которая предназначена для обработки полученной в результате ХФР-расчета волновой функции (вычисление заселенностей, дипольных моментов, построение локализованных  $\text{MO}$ ), и программы (совместно с Н.М.Клименко, Г.И.Пасечником, А.С.Эубиным и О.П.Чаркиным) "Графическое построение суммарных и разностных карт распределения электронной плотности молекул".

### Основные выводы.

1. Составлены алгоритмы и запрограммированы на ЭВМ БЭСМ-6 программа "Сервис к ГВМОЛ-5", предназначенная для расчета заселенностей по Малликену и дипольных моментов молекул и программа "Графическое построение суммарных и разностных карт распределения электронной плотности молекул", которая позволяет последовательно проследить за ходом процесса перестройки электронной плотности молекул в реакции внутри-молекулярной изомеризации.
2. В рамках метода Хартри-Фока-Рутана рассчитаны геометрические параметры более 50 неорганических молекул и ионов ХАВ и АВХ гидроксидов и субоксидов легких элементов, исследование которых экспериментальными методами затруднено. Определены структуры и относительные стабильности изомеров ХАВ и АВХ, оценены активационные барьеры, отделяющие возбужденные изомеры от основных, силовые постоянные, дипольные моменты и потенциалы ионизации. В рамках модели Уолша-Малликена объяснены тенденции изменения этих характеристик в разных рядах изомеров АОХ и ХАО.
3. Найдено, что в большинстве случаев изомеры ХАВ и АВХ разделены высокими потенциальными барьерами, препятствующими протеканию прямой и обратной реакции изомеризации по мономолекулярному каналу. Для изученных гидроксидных изомеров АОН характерна жесткость к низкочастотным деформационным колебаниям с большими амплитудами.
4. Показано, что в зависимости от числа валентных электронов одноатомные соединения элементов-аналогов по подгруппе могут иметь как одинаковые, так и разные по структуре основные изомеры, причем для соединений элементов II-го периода, как правило, характерны структуры с более высокими, а для их аналогов из третьего периода - с более низкими кратностями связей.
5. В рамках аддитивного подхода предложена качественная модель для описания относительной стабильности альтернативных изомеров ХАВ и АВХ в зависимости от природы подвижной группы Х и электронной структуры остова АВ.



Основное содержание диссертации изложено в работах :

1. Зюбина Т.С., Чаркин О.П. Ab initio расчеты потенциальных поверхностей перегруппировок АОН-НАО в гидроокисях легких элементов. - В кн.: Современное состояние теории атомов и молекул: Тез. докл. Всесоюз. конф. Вильнюс, 1979, ч. II, с. 78-79.
2. Зюбина Т.С., Чаркин О.П., Гурвич Л.В. Ab initio расчет потенциальных поверхностей и минимальных энергетических путей внутримолекулярных перегруппировок. I. Гетеровалянтная изомеризация в системе ВОН-НВО. - Ж. Структ. Химии, 1979, т. 20, №1, с. 3-11.
3. Зюбина Т.С., Чаркин О.П., Гурвич Л.В. Ab initio расчет потенциальных поверхностей и минимальных энергетических путей внутримолекулярных перегруппировок. II. Система АОН-НАО. - Ж. Структ. Химии, 1979, т. 20, №1, с. 12-19.
4. Зюбина Т.С., Захлевский В.Г., Чаркин О.П. Сервисная программа к IBMOL-5. - Ж. Структ. Химии, 1977, т. 18, №4, с. 774-775.
5. Зюбина Т.С., Чаркин О.П., Гурвич Л.В. Расчет потенциальных поверхностей и механизм гетеровалянтной изомеризации молекул ВОН и АОН эмпирическим методом Хартри-Фока-Рутана. - В кн.: Изучение строения и определение молекулярных постоянных простых и комплексных соединений в газовой фазе.: Тез. докл. Всесоюз. сов. Москва, 1976, с. 21.
6. Зюбина Т.С., Чаркин О.П. Расчеты потенциальных поверхностей внутримолекулярных перегруппировок АОН-НАО в гидроокисях Li, Be и V. - Ж. Неорг. Химии, 1979, т. 24, №10, с. 2595-2599.
7. Зюбина Т.С., Чаркин О.П. Расчет структуры и относительной стабильности изомеров АОН и НАО трехатомных гидроокисей Na, Mg и Al методом ab initio. - Ж. Неорг. химии, 1980, т. 25, №3, с. 609-613.
8. Зюбина Т.С., Клименко Н.М., Пасечник Г.И., Зюбин А.С., Чаркин О.П. Программа графического построения суммарных и разностных карт распределения электронных плотностей молекул с помощью волновых функций, рассчитанных методом МО ЛКАО. - Ж. Структ. Химии, 1976, т. 17, №4, с. 725-726.
9. Чаркин О.П., Рябов М.А., Зюбина Т.С., Молодкин А.К., Зайцев Б.Е. Переносимость электронных структур фрагментов и взаимное влияние атомов в рядах линейных неорганических молекул по данным расчетов методом МО ЛКАО ССП Рутана. - Ж. Неорг. Химии, 1976, т. 21, №8, с. 2022-2029.



10. Зюбина Т.С., Клименко Н.М., Пасечник Г.И., Зюбин А.С., Чаркин О.П.  
Программа графического построения суммарных и разностных карт распределения электронной плотности молекул с помощью волновых функций, рассчитанных методом МО ЛКАО ССП. - Госфонд алгоритмов и программ СССР, 1975, №2, П-001150.

Подписано к печати 07.07.81 Т-22314  
Объем 1,25 п. л. Тир. 150 экз. Зак. 225  
Офсетное производство типографии №3  
издательства "Наука"  
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.